

PL-8228

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-279321

(43) 公開日 平成6年(1994)10月4日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C07C 13/48

23/18

25/18

41/09

43/20

D 7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-41516

(22) 出願日 平成5年(1993)3月2日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 川田 満

茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武

田春日ハイツ404号

(72) 発明者 上杉 嘉孝

茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武

田春日ハイツ402号

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-アルキル-6-置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン誘導体、それらの製造法および該誘導体を含む液晶組成物

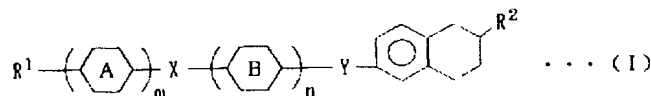
(57) 【要約】

化合物を提供すること。

【目的】 物理的・化学的に安定で、安定なネマチック相を示すとともに、屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) が小さい液晶化

【構成】 下記一般式 (I)、

【化1】



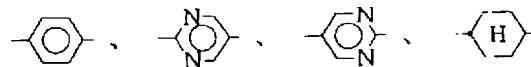
【式中、 $R^1$  は (1) 置換されてもよい炭素数 1~14 のアルキル基、アルコキシ基もしくはアシルオキシ基、  
(2) ハロゲン原子または (3) シアノ基を示し、 $R^2$  は置換されてもよい炭素数 1~14 のアルキル基を示し、

【化2】



は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ置換されてもよい

【化3】

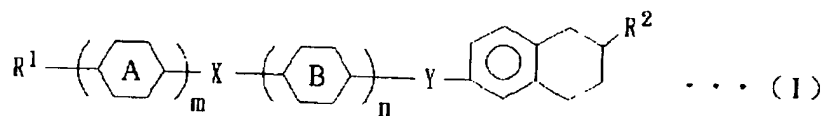


を示し、X、Yはそれぞれ単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、m、nはそれぞれ0、1、2を示し、両方が同時に0でないものとする。ただし、nが0の時は、XおよびYのいずれか少なくとも一方は単結合を示す。) で表わされる2-アルキル-6-置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン誘導体、それらの製造法および液晶組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)、

【化1】



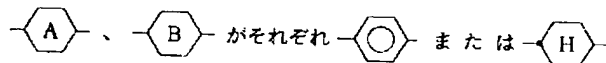
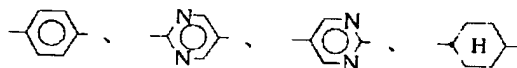
〔式中、 $R^1$  は(1)置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基、アルコキシ基もしくはアシルオキシ基、(2)ハロゲン原子または(3)シアノ基を示し、 $R^2$  は置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基を示し、

【化2】



は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ置換されてもよい

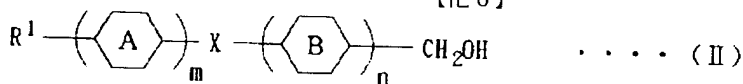
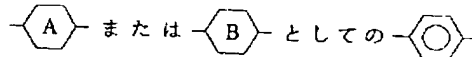
【化3】



であり、X、Yがそれぞれカルボン酸エステル結合またはメチレンオキシ結合である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

【化5】

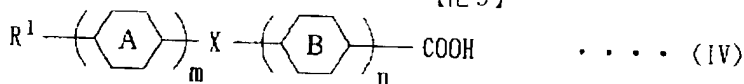
〔式中、 $R^1$ 、X、m、n及び

【化7】



は請求項1記載と同意義を有する〕で表される骨格成分としてのアルコール成分化合物またはその活性誘導体と下記一般式(III)

【化8】

〔式中、 $R^1$ 、X、m、n及び

【化10】



は請求項1記載と同意義を有する〕で表される骨格成分としてのカルボン酸化合物またはその活性誘導体、と下記一般式(V)

【化11】

を示し、X、Yはそれぞれ単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、m、nはそれぞれ0、1、2を示し、両方が同時には0でないものとする。ただし、nが0の時はXおよびYのいずれか少なくとも一方は単結合を示す。〕で表わされる2-アルキル-6-置換-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン誘導体。

【請求項2】 一般式(I)中、 $R^1$  が直鎖状で炭素数が3~8のアルキル基であり、 $R^2$  が $R^1$  よりも炭素数の少ない直鎖状アルキル基であり、

【化4】

がハロゲン原子またはシアノ基で置換されている請求項2に記載の化合物。

【請求項4】 ハロゲン原子がフッ素原子である請求項3に記載の化合物。

【請求項5】 下記一般式(II)、

【化6】



〔 $R^2$  は請求項1記載と同意義を有する〕で表されるフェノール性化合物を縮合反応に付すことを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【請求項6】 下記一般式(IV)、

【化9】



〔 $R^2$  は請求項1記載と同意義を有する〕で表されるフェノール性化合物を縮合反応に付すことを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載の化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする液晶組成物。

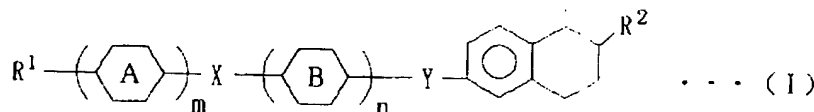
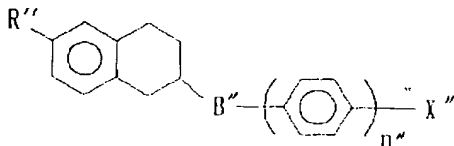
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶相を示し、かつ低粘性の新規な液晶化合物およびそれを少なくとも一種含む液晶組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶化合物は液晶相では誘電率異方性や光学的異方性を示す。液晶相にはネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相等があり、このうちネマチック液晶相を利用した応用製品が最も広く実用化されている。すなわち、これらの特性を利用した応用製品は調光ガラスをはじめとして、サインディスプレイならびに電卓、時計、ワープロ等のフラットパネルディスプレイなどへと展開され、最近のエレクトロニクス分野の進歩とともに多岐にわたりその発展は著しい。液晶化合物を駆動させる方式の違いにより、動的散乱型(DS型)、ねじれネマチック型(TN型)、超ねじれネマチック型(STN型)、ゲストーホスト型(GH型)等に分類される。これらに利用される液晶材料は当然物理化学的安定性、とくに熱、光、水分、空気等に対する安定性が要求される。また、液晶材料は室温を含むできるだけ幅広い温度範囲で所望の液晶相を示し、目的に応じた動作電圧、応答性等の物性が実用レベルで満足されなければならない。すなわち、一般的には液晶表示素子を駆動させるのに必要なしきい電圧や飽和電圧がなるべく低いこと、また応答速度を早くするためにはできるだけ液晶材料の粘度が低い方がよい。従来から提案されている2, 6-ジ置換ナフタレンまたは2, 6-ジ置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン化合物(特開昭61-282345, 62-444各号公報)一般式は下式)はネマチック液晶表示素子用組成物を調製するにあたって有用な材料である。すなわち、単品でネマチック性を示すものもあり、液晶混合物のネマチック温度域の拡大や $\Delta\epsilon$ ,  $\Delta n$ の改善のための添加剤として有用である。

## 【化12】



【式中、 $R^1$  は(1)置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基、アルコキシ基もしくはアシルオキシ基、(2)ハロゲン原子または(3)シアノ基を示し、 $R^2$  は置換されてもよい炭素数1~14のアルキル基を示し、

## 【化15】

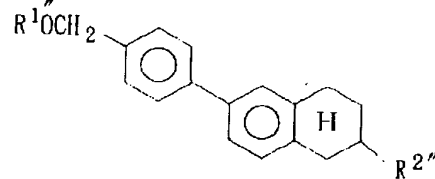
$R''$  : 炭素数1~10のアルキルまたはアルコキシ基

$B''$  :  $-CO-O-$ または $-O-CO-$

$X''$  : F, Cl, またはBrあるいは炭素数1~10のアルキルまたはアルコキシ基

さらに、低電圧駆動でコントラスト改良剤として次のようなネマチック液晶材料、2, 6-ジ置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン系化合物(特開昭60-209539号公報、一般式は下式)も知られている。

## 【化13】



( $R^1$ ,  $R^2$  : 炭素数1~10のアルキル基)

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、単品化合物で上記の諸物性を満たすことは不可能で、数種の液晶化合物や非液晶化合物を混合して、実用的要求特性を獲得しているのが現状である。これら実用的要求特性を満足させる液晶組成物を構築するにあたって、できるだけ良好な諸物性を有する単品化合物を開発することはきわめて重要である。本発明の目的はこの様な実用的な液晶組成物を開発するにあたって、有用な新規液晶化合物を提供することである。

## 【0004】

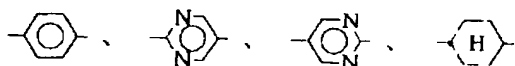
【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記一般式(I)、

## 【化14】



は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ置換されてもよい

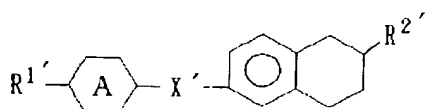
## 【化16】



を示し、X、Yはそれぞれ単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合を示し、m、nはそれぞれ0、1、2を示し、両方が同時には0でないものとする。ただし、nが0の時はXおよびYのいずれか少なくとも一方は単結合を示す。]で表される2-アルキル-6-置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン誘導体にあり、上記化合物の製造方法及び上記化合物を1種以上含有する液晶組成物を包含する。

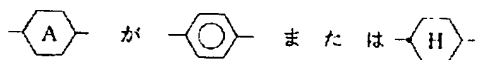
【0005】本発明に係る前記一般式(I)で表される化合物において、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1~14のアルキル基を示す。該アルキル基は直鎖または分枝のいずれであってもよく、具体的には、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル等の直鎖状アルキル基ならびにイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、5-メチルヘキシル、2, 3, 5-トリメチルヘキシル、2, 7, 8-トリメチルデシル、4-エチル-5-メチルノニル等の分枝状のアルキル基を挙げることができる。R<sup>1</sup> は上記のほか、(1)置換されてもよい炭素数1~14のアルコキシ基もしくはアシルオキシ基、

(2)ハロゲン原子または(3)シアノ基を示す。R<sup>1</sup> についてはなかでも直鎖状で炭素数が3~8のアルキル基、例えばプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルが好ましい。一方、R<sup>2</sup> についてはR<sup>1</sup> よりも炭素数が少ない直鎖状の低級アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル基などのC<sub>1-4</sub>のア



〔式中、R<sup>1</sup> 'は直鎖状で炭素数3~8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはシアノ基を示し、R<sup>2</sup> 'は炭素数1~4のアルキル基を示し、

【化22】



を示し、X'がカルボン酸エステル結合またはメチレンオキシ結合を示す]

【0007】本発明の化合物は、物理的・化学的安定性が高く、安定なネマチック相を示すとともに屈折率異方性(Δn)が小さいという特徴を有する。したがって、TFT駆動の液晶フラットパネルディスプレイ等の液晶組成物を構築するにあたって、本発明の化合物は有用な一

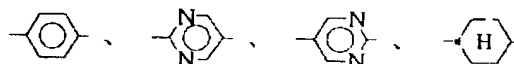
ルキル基などが好ましい。X、Yで示される骨格内結合についてはそれぞれ、単結合、(チオ)エステル結合、メチレンオキシ結合またはオキシメチレン結合が含まれるが、なかでも単結合、カルボン酸エステル結合が好ましい。この場合のカルボン酸エステル結合についても上述のように順エステル結合と逆エステル結合があるがいずれでもよい。さらに、

【化17】



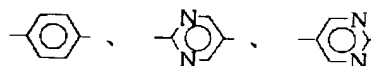
で示される環として、

【化18】



等が挙げられるが、好ましくは、

【化19】



等を挙げることができる。またベンゼン環の場合、置換基として、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、ヨウ素原子など)、シアノ基等が置換していてもよく、好ましいハロゲン原子として特にフッ素原子が挙げられる。また、

【化20】



は同一でも異なってもよい。mとしては、1または2が好ましく、nとしては0または1が好ましい。特にmが1でnが0の場合が好ましい。

【0006】上記好ましい化合物は次の一般式(I')で表される。

【化21】

成分として用いることができる。

【0008】本発明の化合物は単独で液晶化合物として用いることができるし、さらには他の液晶混合物に添加することによって、他の液晶混合物の液晶活性を増強することができる。本発明の液晶化合物は、従来公知の液晶化合物、例えば、エステル系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性に優れているため、これらの液晶化合物に添加配合することにより、優れた特性を示す液晶組成物を構築することができる。

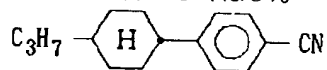
【0009】本発明の化合物を添加しうる液晶混合物としては、例えば「Flussige Kristalle in Tabellen」I & II VEB Verlag Leipzig や「液晶デバイスハ

ンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社)または「フルカラー液晶表示技術」(トリケップス出版部編、株式会社トリケップス)等に述べられているネマチック液晶、また市販のネマチック液晶化合物などが挙げられる。その場合の本発明の化合物の添加量は、通常0.5%~50%程度、好ましくは5%~

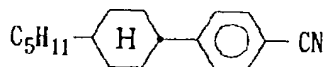
20%程度である。本発明の化合物を添加しうる液晶混合物として、例えばA, B, C, D, Eなる組成を持った混合物を挙げることができる。また、市販の混合液晶ZLI-1565(メルク社製)等も挙げられる。

〔液晶混合物A〕

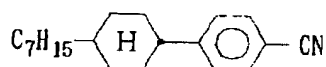
〔化23〕



4.1重量%



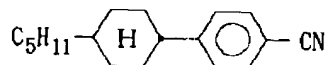
3.5 "



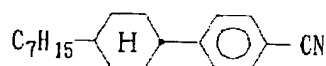
2.4 "

〔液晶混合物B〕

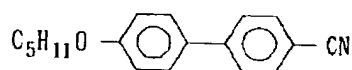
〔化24〕



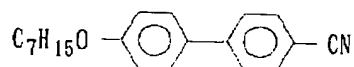
3.7重量%



4.3 "



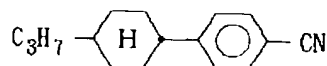
1.0 "



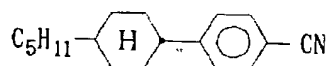
1.0 "

〔液晶混合物C〕

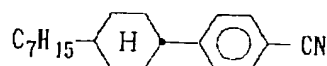
〔化25〕



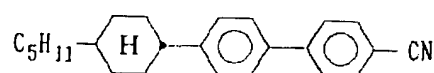
2.1重量%



3.6 "



2.5 "



1.5 "

〔液晶混合物D〕

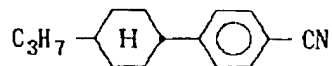
〔化26〕

( 6 )

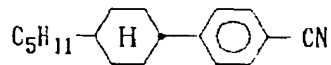
特開平 6 - 2 7 9 3 2 1

10

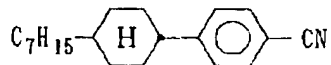
9



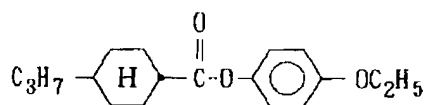
2 0 重量%



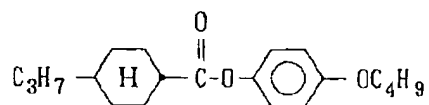
1 6 "



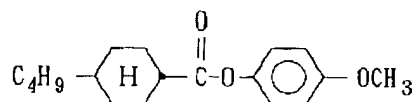
1 6 "



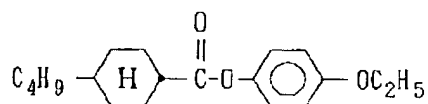
8 "



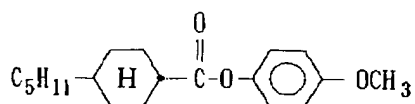
8 "



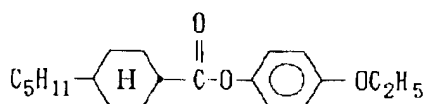
8 "



8 "



8 "



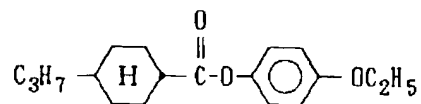
8 "

〔液晶混合物 E〕

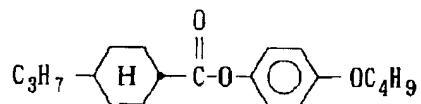
40 【化 2 7】

11

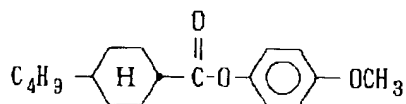
12



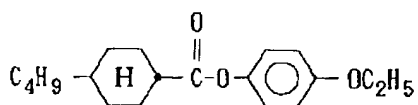
1 8 . 6 重量%



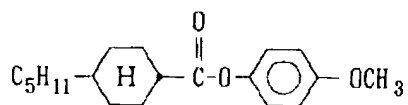
1 8 . 6 "



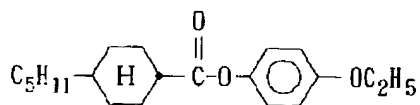
1 8 . 7 "



1 8 . 7 "



1 8 . 7 "

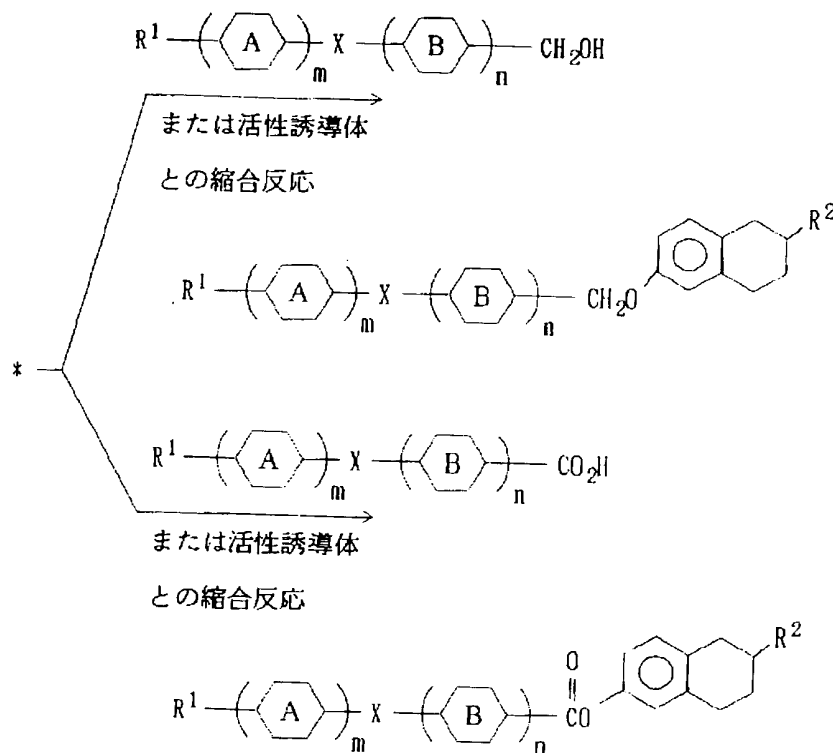
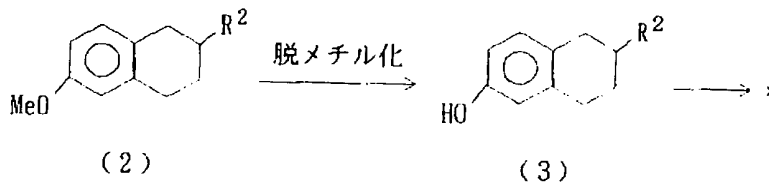
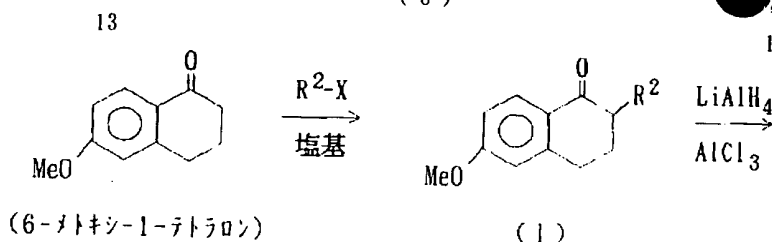


1 8 . 7 "

【0010】以下に本発明の一般式 (I) で表される化合物の製造法を代表的な例について説明する。本発明は、これらの方法によって限定されるものではない。

製造例

30 【化28】



中間体 (3) は例えば上記の合成経路で容易に製造される。すなわち、市販の 6-メトキシ-1-テトラロンに塩基存在下適当なアルキルハライドを作用させて、カルボニル基の  $\alpha$  位活性メチレンにアルキル基を導入して化合物 (1) を得る。塩基としてはリチウムジイソプロピルアミド (LDA)、*n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi)、水素化ナトリウム (NaH) 等の強塩基を用い、反応溶媒としては反応を阻害しないものなら何でもよく、例えばエーテル系溶媒 (ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、DMF、DMSO、HMPA 等の溶媒が好ましい。反応温度は  $-78^\circ\text{C}$  から室温位まで適宜

40 選択して使用されるが、 $-20$  から  $0^\circ\text{C}$  位が好ましい。反応時間は、通常 5 分～7 2 時間、好ましくは 10 分～2 4 時間、より好ましくは 10 分～2 時間である。

【0011】 以上のようにして製造された中間体 (1) を還元反応 (例えば水素化リチウムアルミニウム-塩化アルミニウムによる還元、接触還元、ウォルフキッシュナー還元、クレメンゼン還元等) に付し、カルボニル基をメチレン基に変換して目的とする 2, 6-ジ置換テトラリン系化合物 (2) に誘導する。

【0012】 ついで、該化合物 (2) を常法の脱メチル化反応 (例えば、HBr-AcOH 中での加熱、DMF



中  $\text{NaSCH}_3$ 、存在下での加熱、有機溶媒中アルキルメルカプタン-ルイス酸存在下での加熱等) に付し、フェノール性化合物 (3) に誘導する。

【0013】このようにして合成されたフェノール性化合物 (3) とアルコール成分化合物またはその活性誘導体 (例えば、有機スルホン酸エステル誘導体、ハロゲン誘導体) を適当な縮合剤存在下縮合させることにより目的とする本発明の化合物 (I) を製造することができる。縮合剤としては、アゾジカルボン酸ジエチルエステル (DEAD) とトリフェニルホスフィン ( $\text{Ph}_3\text{P}$ )、炭酸カリウムや水素化ナトリウム等の無機塩基や有機強塩基が挙げられる。反応溶媒としては反応を阻害しないものであれば、何れでもよく、また使用しなくてもよい場合もある。アルコール成分化合物 (その活性誘導体) の代表例としては、 $p$ -置換ベンジルアルコール ( $p$ -置換ベンジル有機スルホネート、 $p$ -置換ベンジルハライド) が挙げられる。具体的には、 $p$ -置換ベンジルアルコールとしては  $p$ -シアノベンジルアルコール、 $p$ -アルコキシベンジルアルコール (例  $p$ -メトキシ、 $p$ -エトキシ、 $p$ -プロポキシ、 $p$ -ブトキシ、 $p$ -ペンチルオキシ、 $p$ -ヘキシルオキシ等ベンジルアルコール)、 $p$ -アルキルベンジルアルコール [例 ( $p$ -メチル、 $p$ -エチル、 $p$ -プロピル、 $p$ -ブチル、 $p$ -ペンチル、 $p$ -ヘキシル等) ベンジルアルコール]、 $p$ -フルオロベンジルアルコール、 $p$ -クロロベンジルアルコール、 $p$ -ブロモベンジルアルコール、 $p$ -ヨードベンジルアルコールが挙げられる。具体的には、反応溶媒としては炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類 (ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 等が挙げられる。反応温度は通常  $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲で、適宜選択されるが  $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  位が好ましい。反応時間は、通常 5 分  $\sim$  72 時間、好ましくは 10 分  $\sim$  24 時間、より好ましくは 10 分  $\sim$  2 時間である。

【0014】また、フェノール性化合物 (3) とカルボン酸成分化合物またはその活性誘導体 (例えば酸ハロゲン化物等) を適当な溶媒中で、かつ適当な縮合剤 (カルボン酸の場合はプロトン酸、活性誘導体としてカルボン酸ハロゲン化物の場合は塩基) の存在下で縮合反応に付すことにより目的とする本発明の化合物 (I) を製造することができる。カルボン酸成分化合物 (その活性誘導体) の代表例としては  $p$ -置換安息香酸 ( $p$ -置換安息香酸ハライド) が挙げられる。具体的には、 $p$ -置換安息香酸としては  $p$ -シアノ安息香酸、 $p$ -アルコキシ安息香酸、 $p$ -アルキル安息香酸、 $p$ -フルオロ安息香酸、 $p$ -クロロ安息香酸、 $p$ -ブロモ安息香酸、 $p$ -ヨード安息香酸が挙げられる。プロトン酸としては、例えば硫酸、塩酸、過塩素酸等の無機酸、 $p$ -トルエンスル

ホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸、あるいはアンバーリスト等の強酸性イオン交換樹脂を用いることができる。また、有機溶媒としては、例えば炭化水素類 (ヘキサン、ベンゼン、トルエン等)、ハロゲン炭化水素類 (クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン等)、エーテル類 (ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

【0015】カルボン酸とフェノール性化合物 (3) との縮合反応に用いられる縮合剤としては公知の縮合剤、例えば、 $N$ ,  $N$ -ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、1-メチル-2-ハロピリジニウムアイオダイドで代表される向山試薬、アゾジカルボン酸のジエチルエステル (DEAD) とトリフェニルホスフィン ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) との組み合わせ (いわゆる光延試薬)、あるいはトリフェニルホスフィンジプロミド等の活性化試薬があり、これらを用いてカルボン酸とフェノール性化合物との反応を進行させることもできる。

【0016】これらの方法は、例えばジャーナル・オルガニック・ケミストリー、27, 4675 (1962): テトラヘドロン・レターズ、1978, 4475: ケミストリー・レターズ、1975, 1045: ケミストリー・レターズ、1976, 13: プレティン・ケミカル・ソサイアティ・ジャパン、50, 1863 (1977), プレティン・ケミカル・ソサイアティ・ジャパン、40, 2380 (1967): シンセティック・コミュニケーション、16, 1423 (1966): シンセティック・コミュニケーション、16, 659 (1966) に記載されている。

【0017】また、フェノール性化合物 (3) との縮合にカルボン酸の活性誘導体としてカルボン酸ハロゲン化物を用いる場合の塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基やピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が適宜使用される。反応溶媒としては反応を阻害しないものであれば何れでもよく、また使用しなくてもよい。具体的には、反応溶媒としては炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類 (ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) 等が挙げられる。反応温度は通常  $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  位の範囲で、適宜選択されるが  $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  位が好ましい。反応時間は、通常 5 分  $\sim$  72 時間、好ましくは 10 分  $\sim$  24 時間、より好ましくは 10 分  $\sim$  2 時間である。

【0018】上述の方法により生成した目的物 (I) は、通常用いられている分離精製手段、例えば抽出、転溶、カラムクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー

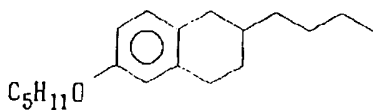
一、再結晶などの手段を用いて反応液から分離精製することができる。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するがこれに限定されない。

参考例1

【化29】



LDA (リチウムジイソプロピルアミド) 0.11モルのテトラヒドロフラン溶液100mlを氷冷し、6-メトキシ-1-テトラロン17.6g (0.10モル)を加えた。20分攪拌した後、クロチルプロマイド67.5g (0.50モル)のHMPA (ヘキサメチルリン酸トリアミド) 溶液60mlを滴下した。滴下終了後、室温に戻して2時間攪拌した。反応液を水にあげ、エーテルで抽出し、エーテル層を濃縮後、残留物とシリカゲルクロマトグラフィー精製 (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=5/95) して、6-メトキシ-2-ブテニル-1-テトラロン11.8gを得た。乾燥エーテル150mlに氷冷下、無水塩化アルミニウム16.0g (0.12モル)を溶解し、水素化リチウムアルミニウムハイドライド4.56g (0.12モル)を加えて10分間攪拌した。上で得られたケトン6.90g (0.03モル)を静かに加え、室温に戻して30分間攪拌後、反応液を注意深く希塩酸にあげ分液した。エーテル層を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=2/98) にて精製し、6-ブテニル-2-メトキシ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン6.60gを得た。得られたテトラヒドロナフタレン6.40g (0.0296モル)をメタノール60mlに溶解し、5%パラジウムカーボン0.5gを加えて、常温常圧で接触水素還元した。触媒をろ去し、ろ液を濃縮して、6-ブチル-2-メトキシ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン6.57gを得た。得られたメトキシ体6.50g (0.0298モル)を酢酸120mlに溶解し、47%臭化水素酸20mlを加えて1晩加熱還流した。反応液を濃縮し、残留物を水にあげ、エーテルで抽出した。エーテル層を濃縮し、よく乾燥して6-ブチル-2-ヒドロキシ-5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン5.90gを得た。得られたヒドロキシ体0.5g (2.45ミリモル)とn-アミルプロミド1.85g (12.3ミリモル)をジメチルスルホキシド15mlに加え、60%水素化ナトリウム0.12g (2.94ミリモル)を少しずつ加え、70℃で30分間攪拌した。反応液を水にあげエーテルで抽出し、エーテル層を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/

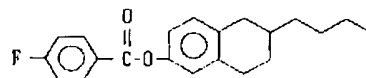
ヘキサン=2/98) にて精製し目的物0.22g (32.8%)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 6.93 (d, 1H), 6.65 (dd, 1H), 6.59 (brs, 1H), 3.88 (t, 2H), 2.84-2.63 (m, 2H), 2.47-2.23 (m, 1H), 1.96-0.79 (m, 22H)

【0020】実施例1

【化30】



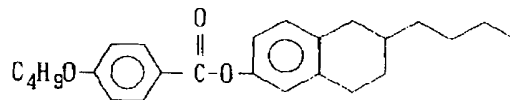
参考例1で得られたヒドロキシ体0.5g (2.45ミリモル)をジクロロメタン15ml中に溶解し、トリエチルアミン1.24g (12.3ミリモル)を加え、p-フルオロベンゾイルクロライド0.47g (2.94ミリモル)を少量ずつ添加し、室温で1時間攪拌した。反応液に少量の希塩酸を加え、ジクロロメタンで抽出し、有機層を濃縮後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=10/90) で精製し、目的物0.63g (78.8%)を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.20 (m, 1H), 7.27-7.04 (m, 2H), 6.91 (m, 1H), 2.93-2.62 (m, 2H), 2.56-2.27 (m, 1H), 2.01-1.08 (m, 13H), 1.01-0.70 (m, 3H)

【0021】実施例2

【化31】



p-(n-ブトキシ)-安息香酸0.8g (4.12ミリモル)にチオニルクロライド3mlを加え攪拌しつつ80℃で2時間加熱還流した。反応終了後トルエンを加え減圧濃縮した。テトラヒドロフラン15mlに参考例1で得られたヒドロキシ体0.5g (2.45ミリモル)、トリエチルアミン1.24g (12.3ミリモル)を加え、上で得られた酸クロライドを少しずつ滴下した。滴下後、80℃で2時間攪拌し、反応液を濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) 精製し、目的物0.52g (55.8%)を得た。

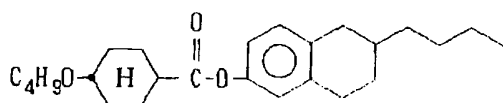
<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.13 (d, 2H), 7.08 (d, 1H), 7.03-6.86 (m, 4H), 4.03 (t, 2H), 2.94-2.67 (m, 2H), 2.54-2.27 (m, 1H), 1.98-1.14 (m, 14

H), 1.12-0.83 (m, 6H)

【0022】実施例3

【化32】



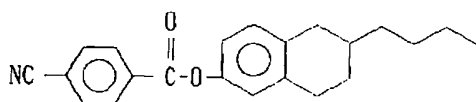
trans-4-n-シクロヘキサンカルボン酸 0.68 g (3.69ミリモル) にチオニルクロライド 3ml を加え攪拌しつつ 80℃ で 2 時間加熱還流した。反応終了後、トルエンを加え減圧濃縮した。テトラヒドロフラン 15ml に参考例 1 で得られたヒドロキシ体 0.5 g (2.45ミリモル)、トリエチルアミン 1.24 g (12.3ミリモル) を加え、上で得られた酸クロライドを少しずつ滴下した。滴下後、80℃ で 2 時間攪拌し、反応終了後沈殿物をろ別し、ろ液を濃縮、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) 精製し、目的物 0.53 g (58.4%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 7.02 (d, 1H), 6.76 (m, 2H), 2.88-2.63 (m, 3H), 2.52-2.27 (m, 2H), 2.18-2.03 (m, 2H), 1.98-0.72 (m, 28H)

【0023】実施例4

【化33】



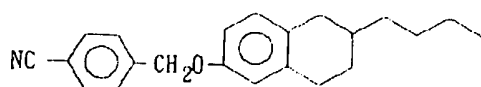
THF 20ml に参考例 1 で得られたヒドロキシ体 0.5 g (2.45ミリモル)、トリエチルアミン 1.24 g (12.3ミリモル) を加え、p-シアノベンゾイルクロライド 0.61 g を少しずつ添加し、80℃ で 1.5 時間攪拌しつつ加熱還流した。反応液から沈殿物をろ別し、ろ液に少量の希塩酸を加えジクロロメタンで抽出し、有機層を濃縮、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) 精製し、ヘキサンから再結晶を行い、目的物 0.5 g (61.2%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 8.29 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.12 (d, 1H), 6.93 (m, 2H), 2.95-2.79 (m, 3H), 2.48-2.31 (m, 1H), 2.03-1.22 (m, 9H), 0.98-0.87 (m, 3H)

【0024】実施例5

【化34】



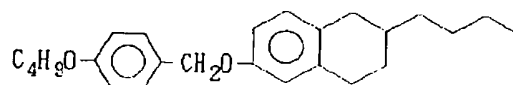
ジメチルスルホキシド 20ml に参考例 1 で得られたヒドロキシ体 0.5 g (2.45ミリモル)、α-プロモ-p-トルニトリル 2.4 g (12.3ミリモル) を溶解し、60%水素化ナトリウム 0.12 g (2.94ミリモル) を少しずつ添加し、70℃ で 1.5 時間攪拌した。反応液を濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=25/7) 精製し目的物 0.23 g (29.4%) を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 7.67 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 6.98 (d, 1H), 6.70 (m, 2H), 5.08 (s, 2H), 2.89-2.54 (m, 3H), 2.51-2.22 (m, 1H), 2.09-0.72 (m, 12H)

【0025】実施例6

【化35】



20 参考例 1 より得られたヒドロキシ体 0.5 g (2.45ミリモル)、n-ブトキシベンジルアルコール 2.21 g (12.3ミリモル)、トリフェニルホスフィン 0.96 g (3.68ミリモル) をジクロロメタン 20ml に溶解し、攪拌しながらアゾジカルボン酸ジエチル 0.64 g (3.68ミリモル) を滴下し、室温で一昼夜攪拌した。反応液を濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=10/90) で精製し、目的物 0.26 g (29.0%) を得た。

30 <sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ: 7.33 (d, 2H), 6.96 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 6.73 (m, 2H), 4.94 (s, 2H), 3.97 (t, 2H), 2.86-2.63 (m, 2H), 2.47-2.22 (m, 1H), 1.97-1.13 (m, 14H), 1.08-0.78 (m, 6H)

【0026】物性測定

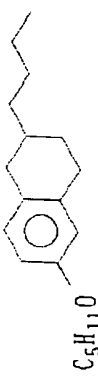
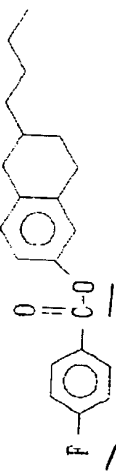
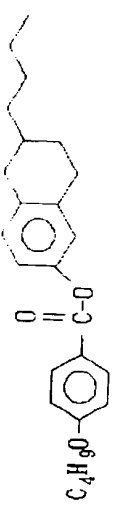
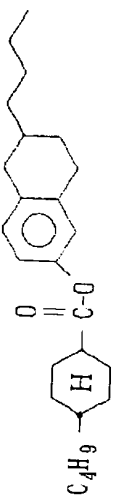
上記参考例及び実施例で得られた化合物の相転移温度および相の判定は、偏光顕微鏡による目視観察と示差走査熱量計 (DSC) を併用して行った。また、Δn および Δε については文献法に準じて測定した。得られた結果を表 1 に示す。

【0027】

【表1】

[0028]

表 - I

例	構造式	相転移温度 (°C)	$\Delta n$	$\Delta \epsilon$
参考例 1	 <chem>CCCCC(=O)c1ccc(CC)cc1</chem>	oil	—	—
実施例 1	 <chem>CCCCC(=O)c1ccc(F)cc1</chem>	$\begin{matrix} \rightleftharpoons N & \text{I} \\ & 21.5 \\ >-30 \end{matrix}$	0.081	0.35
実施例 2	 <chem>CCCCC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)CCCC</chem>	$\begin{matrix} K & \rightleftharpoons N & \text{I} \\ & 38.0 & 89.6 \end{matrix}$	0.076	(0.003)
実施例 3	 <chem>CCCCC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)CCCC</chem>	$\begin{matrix} K & \rightleftharpoons N & \text{I} \\ & 14.0 & 60.5 \end{matrix}$	0.051	微少

[表 2]

( 12 )

特開平 6 - 2 7 9 3 2 1

22

表 - 1 (つづき)

実施例 4		$\begin{array}{c} 88.2 \\ \xleftrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} I \\ 106.0 \end{array}$	0.120	4.21 (-10°C) 4.98 (-30°C)
実施例 5		$\begin{array}{c} K - N - I \\ 43 - 52 \end{array}$		
実施例 6		$\begin{array}{c} K \xrightarrow{\quad} N \xrightarrow{\quad} I \\ 26.9 \quad 26.9 \end{array}$	0.07	

(注) 液晶相などの各相は、次の記号で示した。

I : 等方相 ; N : ネマチック相 ; K : 結晶相

【0029】

【発明の効果】本発明の化合物である2-アルキル-6-置換-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン誘導体は新規な化合物であり、液晶フラットパネルディスプレイ等を使用される液晶組成物を調製するにあたり有用な一成分である。すなわち、この化合物は物理的・化学的に安定で、好ましい液晶相（ネマチック液晶相）を安定に示し、また他の多くの液晶化合物、例えばエステル

40

系、エーテル系、カルボニル系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物との相溶性が良好で、これらの化合物やその液晶組成物に添加してN-I点を上昇させたり、他の物性を改良することができる。このように液晶フラットパネルディスプレイ等を使用される液晶組成物を構築するにあたって、本発明は一成分として有用な化合物を提供するものである。

1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 14, 16, 17  
18, 21, 22, 23, 24, -

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

67/08

69/75

A 9279-4H

Z 9279-4H

69/92

69/94

253/30

255/50

255/54

255/55

327/26

7106-4H

C07D239/36

8615-4C

C09K 19/32

9279-4H

19/34

9279-4H

(72) 発明者 山下 敏郎

茨城県つくば市春日 1 丁目 7 番地の 9 武  
田春日ハイツ1004号

(72) 発明者 内海 夕香

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 寺尾 弘

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 近藤 克己

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 大原 周一

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内